

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342782

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

E06B 11/02

(21)Application number : 2000-165740

(71)Applicant : HARADA:KK

(22)Date of filing : 02.06.2000

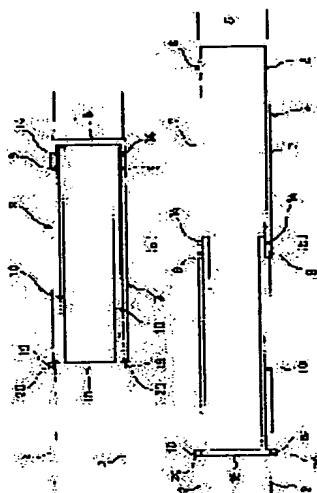
(72)Inventor : HARADA SHIGEMATSU

(54) GATE DOOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device capable of halving the storage space of the whole gate door in the device opening or closing a plurality of gate door bodies.

SOLUTION: This device has a child gate door single body 10 inside a parent gate door single unit 3 moving on a pair of tracks 2 and 2 installed on a predetermined place, and this child gate door single body is able to move in contact with the tracks 7 and 7 provided at the right and left inner side portions of the tracks and parent gate door single body.



JP 2003-151535 (translation-in-part)

"ELECTROCHEMICAL DEVICE"

Claims

1. An electrochemical device comprising: an electrode assembly formed by alternately stacking a positive electrode including a positive electrode current collector and a positive electrode active material formed on at least one surface of the positive electrode current collector and a negative electrode including a negative electrode current collector and a negative electrode active material formed on at least one surface of the negative electrode current collector, with an electrolyte interposed therebetween, the positive electrode and the negative electrode each having a lead; and an outer jacket housing the electrode assembly, wherein

the positive electrode and/or the negative electrode has an electrically insulating layer on a part of a surface thereof.

2. The electrochemical device in accordance with claim 1, wherein the positive electrode and/or the negative electrode has the electrically insulating layer on a part of a surface thereof, the part facing an end portion of another electrode adjacent thereto.

3. The electrochemical device in accordance with claim 1 or 2, wherein the electrically insulating layer is

made of an organic resin.

4. The electrochemical device in accordance with any one of claims 1 to 3, wherein the electrically insulating layer is made a polyolefin-based organic resin.

5. The electrochemical device in accordance with any one of claims 1 to 4, wherein the electrolyte has a separator.

6. The electrochemical device in accordance with any one of claims 1 to 5, wherein the electrochemical device is a secondary battery.

7. The electrochemical device in accordance with any one of claims 1 to 5, wherein the electrochemical device is an electric double layer capacitor.

[0018]

The electrically insulating layer is formed on either one of the positive electrode and the negative electrode, which serve as electrodes, or on both of the positive electrode and the negative electrode, at a part of a surface of each electrode. FIGS. 3 and 4 show a partial sectional view of an electrode portion of a lithium secondary battery of this embodiment. Although it is possible to suppress the defects in an electrolyte 35, as shown in FIG. 3, by forming an electrically insulating layer 37 on either one of a positive electrode 33 in which a positive electrode active material 331 is formed on the surface of a positive electrode

current collector 332 and a negative electrode 34 in which a negative electrode active material 341 is formed on the surface of a negative electrode current collector 342, at a part of a surface of each electrode, it is preferable to form the electrically insulating layer, as shown in FIG. 4, on both of a positive electrode 43 in which a positive electrode active material 431 is formed on the surface of a positive electrode current collector 432 and a negative electrode 44 in which a negative electrode active material 441 is formed on the surface of a negative electrode current collector 442, at a part of a surface of each electrode. The latter configuration can effectively suppress the defects in an electrolyte 45 and effectively prevent the short-circuiting between the electrodes.

[0019]

Further, in the process of integrally connecting in parallel the leads connected to the electrodes of the same polarity after the electrodes are stacked, the end portions of the electrodes are deformed. It is preferable therefore that the electrically insulating layer is formed on a portion of the surface of the positive electrode and/or the negative electrode, the portion facing the end portion of another electrode adjacent to this electrode. With such a configuration, even when the electrodes are deformed, the electrically insulating layer can prevent the short-circuiting between the electrodes.

[0029]

There is no particular limitation on the type of the material constituting the electrically insulating layer as long as the material is not electrically conductive and will not react with or dissolve in the materials constituting the electrodes, the electrolyte, and the like. In particular, an organic resin is preferred in terms of the ease of its formation and processing. The organic resin is easy to form by means of coating, adhering, heat fusing, and the like, and because of its flexibility, is unlikely to cause cracking, enabling an effective prevention of short-circuiting. In addition, since the organic resin can be easily folded or cut even after the formation, the organic resin is excellent in ease of handling and easy to process.

[0030]

As the organic resin, it is possible to use polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, cellulose, polystyrene, silicone, epoxy, polyester, polyvinyl chloride, polyurethane, styrene butadiene rubber, polyimide, and the like. In the case of using an organic resin, the organic resin may be one appropriately selected from these materials depending on the materials constituting the electrodes, the electrolyte, and the like. Among these, polyolefin-based organic resins, such as polyvinylidene fluoride, polyethylene, and polypropylene,

are preferred because these resins have a low reactivity with electrolyte and have little or no solubility to electrolyte. For this reason, using a polyolefin-based organic resin can provide an excellent insulating property. Alternatively, an organic resin in which a part of the molecular chain is modified with a group such as carboxylic acid in order to improve the adhesion may be used.

[0036]

In the case of using a separator for the electrolyte, it is possible to use a material containing polyolefin or a porous film made of a material containing polyolefin. Specifically, it is possible to use a uniaxially or biaxially stretched film of polyethylene, polypropylene, or a lamination or a mixture thereof. It is preferable to use a material or a configuration having a shutdown function that works when the battery temperature is abnormally elevated because of overcharge, external or internal short-circuit, and other reasons, in such a way that the separator is partially melted to interrupt the flow of current. Further, a separator retaining a polymer electrolyte that will be gelled upon impregnation with a liquid electrolyte may be used. As the polymer, polyacrylonitrile, polyethylene glycol, polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinyl pyrrolidone, polytetraethylene glycol diacrylate, a copolymer of an ethylene oxide-containing acrylate and a polyfunctional

acrylate, polyethylene oxide, polypropylene oxide, a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, and the like may be used.

[0049]

The electrically insulating layer was formed on an end portion of the electrode, namely, a portion to be a boundary between the electrode coating liquid applied and unapplied portions. First, a coating liquid for electrically insulating layer prepared by mixing polyvinylidene fluoride (PVDF; KynarFlex2801 available from Elf Atochem) and methyl ethyl ketone in a weight ratio of 10:90 was applied onto each of the boundaries between the electrode applied and non-applied portions on the positive and negative electrode sheets, to be 3 mm in width and 5 μ m in thickness. Separately from this, the coating liquid for electrically insulating layer was applied onto a glass substrate and then dried. The resultant electrically insulating layer was evaluated for porosity using Archimedes method. The result showed that the porosity of the electrically insulating layer was 5%.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-151535

(P2003-151535A)

(43)公開日 平成15年5月23日(2003.5.23)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
			D 5 H 0 5 0
H 0 1 G 9/058		10/40	Z
H 0 1 M 10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-342782(P2001-342782)

(22)出願日 平成13年11月8日(2001.11.8)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 長山 森

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

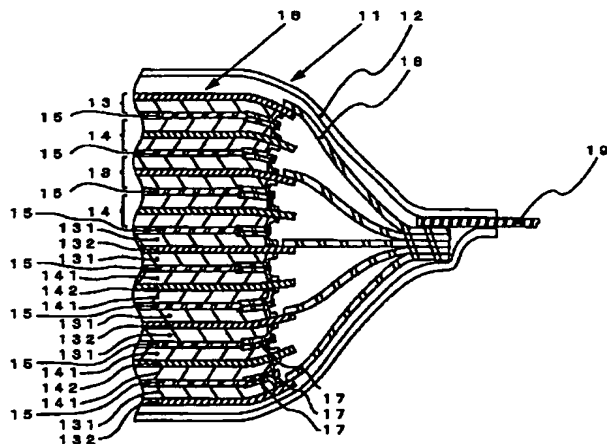
Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ14 AK03 AL02 AL06
AL07 AL12 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 DJ04 EJ12 HJ12
5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA08
CA09 CB02 CB07 CB08 CB12
DA02 DA03 DA09 DA19 EA23
FA18 HA12

(54)【発明の名称】 電気化学デバイス

(57)【要約】

【課題】 正極と負極とが電解質を介して交互に積層された電極群を、外装体内に収容し、かつ、電極はそれぞれリードを有した電気化学デバイスにおいて、電極の端部の変形による電解質に局所的な欠陥の発生を抑制し、それに伴う電極間の短絡を防止することで、歩留まりが改善された電気化学デバイスを提供する。

【解決手段】 正極集電体132の一表面に正極活物質131が形成された正極13と、負極集電体142の一表面に負極活物質141が形成された負極14とが、電解質15を介して交互に積層された電極群16を、外装体12内に収容し、かつ、前記正極13および前記負極14は、それぞれリード18を有した電気化学デバイスにおいて、前記正極13および/または前記負極14の表面の一部に電気絶縁層17を有していることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極集電体の少なくとも一表面に正極活物質が形成された正極と、負極集電体の少なくとも一表面に負極活物質が形成された負極とが、電解質を介して交互に積層された電極群を、外装体内に收容し、かつ、前記正極および前記負極は、それぞれリードを有した電気化学デバイスであって、前記正極および／または前記負極は、その表面の一部に電気絶縁層を有していることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 2】 前記正極および／または前記負極は、その表面の、この電極と隣接する他の電極の端部と対向する部分に電気絶縁層を有していることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 3】 前記電気絶縁層は、有機樹脂からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 4】 前記電気絶縁層は、ポリオレフィン系の有機樹脂からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 5】 前記電解質はセパレータを有していることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 6】 前記電気化学デバイスは、二次電池であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 7】 前記電気化学デバイスは、電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気化学デバイスに関し、特に、二次電池、電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 電気化学反応を利用したデバイスとして二次電池、電気二重層キャパシタ等が実用化されている。これらの二次電池、電気二重層キャパシタは正極、負極およびそれらの間に電解質を有している構成である。

【0003】 これらの電気化学デバイスにおいては、近年、各種携帯電子機器の発達により、高容量化が要求されている。このような高容量化の要求に対して、電極および電解質を巻回して円筒型としたものや、電極を電解質を介して積層して積層型としたものが実用化されている。これらの電気化学デバイスにおいては薄型の電極を巻回または積層することにより電極面積を増大させて高容量化が図られている。さらに、電極面積を増大させるとともに、正極と負極との間に配置された電解質を薄くし、電極活物質の充填密度を相対的に高めることによって、高密度、高容量化が図られてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このように電解質を薄くした場合、電解質に欠陥が生じやすく、欠陥部が電極間の短絡の要因となり、歩留まりを低下させていた。

【0005】 特に、積層型の電気化学デバイスにおいては、電極を積層する際には電極に変形が生じることがないものの、電極の端部で短絡を生じる問題があった。図 5 に従来の積層型の電気化学デバイスの部分断面図を示す。積層型の電気化学デバイス 51 は、正極集電体 532 の表面に正極活物質 531 が形成されて一体化された構造の正極 53 と、負極集電体 542 の表面に負極活物質 541 が形成されて一体化された構造の負極 54 とが、電解質 55 を介して交互に積層された電極群 56 を、外装体 52 内に收容した構成である。また、各電極の集電体 532、542 にはリード 58 が設けられている。そして、同極に設けられているリード 58 は集約して並列接続され、さらに端子 59 が接続されている。なお、図 5 では正極集電体 532 に接続されるリードのみを示し、負極集電体 542 に接続されるリードは省略した。

【0006】 図 6 は積層型の電気化学デバイスの製造工程中の電極およびリード部分を示す部分断面図である。図 6a は正極集電体 632 の表面に正極活物質 631 が形成された正極 63 と負極集電体 642 の表面に負極活物質 641 が形成された負極 64 とが、電解質 65 を介して交互に積層された状態である。また、各電極には各々リード 68 が設けられている。次に、図 6b に示すように、同極の各々の電極に設けられたリード 68 を、集約して、かしめることにより並列接続する。このとき、リードが設けられている電極 63、64 の端部は、構造上、機械的な応力が集中し、変形する。このため、電極に挟まれた電解質 65 は圧縮される。その結果、電解質 65 に局所的な欠陥を生じ、電極間の短絡の要因となっていた。そして、短絡が発生してしまうと電気化学デバイスとして使用できなくなってしまう、歩留まりを低下させる要因となっていた。特に、このような短絡は、電解質を薄くした場合に顕著であった。

【0007】 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、正極集電体の少なくとも一表面に正極活物質が形成された正極と、負極集電体の少なくとも一表面に負極活物質が形成された負極とが、電解質を介して交互に積層された電極群を、外装体内に收容し、かつ、前記正極および前記負極はそれぞれリードを有している電気化学デバイスにおいて、特に、電解質を薄くした場合であっても、電極の端部の変形による電解質に局所的な欠陥の発生を抑制し、それに伴う電極間の短絡を防止することで、歩留まりを改善し、より高密度化した電気化学デバイスを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決する本発明の電気化学デバイスは、正極集電体の少なくとも一表面に正極活物質が形成された正極と、負極集電体の少なくとも一表面に負極活物質が形成された負極とが、電解質を介して交互に積層された電極群を、外装体内に收容し、かつ、前記正極および前記負極は、それぞれリードを有している電気化学デバイスであって、前記正極および／または前記負極は、その表面の一部に電気絶縁層を有していることを特徴とする。

【0009】このような構成により、電極の端部に応力が集中し、変形しても、電解質に局部的な欠陥が生じることを抑制し、電極間の短絡を防止し、歩留まりを改善することができる。また、正極と負極のいずれかの表面の一部に電気絶縁層を有しても良いが、正極と負極ともに表面の一部に電気絶縁層を有していることが好ましい。このような構成により、電極間の短絡を効果的に防止することができる。

【0010】また、正極および／または負極の表面の、この電極と隣接する他の電極の端部と対向する部分に電気絶縁層を有していることとすることもできる。このように、電気絶縁層を有している構成とすることで電極間の短絡を効果的に防止することができる。

【0011】電気絶縁層は、有機樹脂により形成することで、容易に形成および加工することができる。

【0012】電気絶縁層は、ポリオレフィン系の有機樹脂により形成することで、高い絶縁性を得ることができる。

【0013】電解質は、セパレータを有していてもよい。

【0014】また、電気化学デバイスとしては、二次電池や電気二重層キャパシタ等がある。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の電気化学デバイスの好適な一実施の形態を図面を用いて説明する。

【0016】図1に、本実施の形態のリチウム二次電池の部分断面図を示す。リチウム二次電池11は、正極集電体132の表面に正極活物質131が形成されて一体化された構造の正極13と、負極集電体142の表面に負極活物質141が形成されて一体化された構造の負極14とが、電解質15を介して交互に積層された電極群16を、外装体12内に收容し、正極13および／または負極14との一部に電気絶縁層17を有している構成である。また、各電極の集電体132、142には、リード18が設けられている。そして、同極に設けられているリード18は集約して並列接続され、さらに端子19が接続されている。なお、図1では正極集電体132に接続されるリードのみを示し、負極集電体142に接続されるリードは省略した。

【0017】図2は積層型の電気化学デバイスの製造工程中の電極およびリード部分を示す部分断面図である。

図2aは正極集電体232の表面に正極活物質231が形成された正極23と負極集電体242の表面に負極活物質241が形成された負極24とが、電解質25を介して交互に積層された状態である。また、電極23、24の表面には電気絶縁層27が設けられている。そして、各々リード28が設けられている。次に、図2bに示すように、同極の各々の電極に設けられたリード28を、集約して、かしめることにより並列接続する。このとき、リードが設けられている電極23、24の端部は、構造上、機械的な応力が集中し、変形する。このため、電極に挟まれた電解質25は圧縮される。電気絶縁層27は、電極の表面のうち、この電極と隣接する他の電極の変形している端部と対向する部分に形成されている。このように電気絶縁層を形成することで、電極の端部が変形し、電極に挟まれた電解質を圧縮した場合であっても、電極間の短絡を防止することができる。

【0018】電気絶縁層は、電極である正極と負極のいずれか一方、もしくは正極と負極ともに表面の一部に形成される。図3および図4に、本実施の形態のリチウム二次電池の電極部の部分断面図を示す。図3に示すように電気絶縁層37を、正極集電体332の表面に正極活物質331が形成された正極33と負極集電体342の表面に負極活物質341が形成された負極34のいずれかの表面の一部に電気絶縁層を形成しても電解質35の欠陥を抑制できるが、図4に示すように電気絶縁層47を、正極集電体432の表面に正極活物質431が形成された正極43と負極集電体442の表面に負極活物質441が形成された負極44とともに表面の一部に電気絶縁層を形成することが好ましい。このような構成は、電解質45の欠陥を効果的に抑制し、電極間の短絡を効果的に防止することができる。

【0019】また、電極を積層したのち、同極の電極に接続されたリードを集約して並列接続する際、電極の端部は変形する。電気絶縁層は、前記正極および／または前記負極の表面のうち、この電極と隣接する他の電極の端部と対向する部分に形成することが好ましい。このような構成とすることで、電極が変形した場合であっても電気絶縁層により電極間の短絡が防止される。

【0020】本実施の形態に係るリチウム二次電池は、以下のような材質を用いることができる。

【0021】正極、負極の電極は、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは、電極活物質と、これを結着するバインダを含有し、必要により導電助剤を含有しているものを用いる。電極の作製は、例えば、まず、活物質と必要に応じて添加する導電助剤とをバインダ溶液に分散して塗布液を調整する。次に、塗布液を集電体に塗布した後、乾燥させることで集電体の表面に活物質が形成され、集電体と活物質が一体となった電極が作製される。

【0022】正極活物質は、 LiMO_2 で表される、リ

チウムを含む金属酸化物を用いることが好ましい。このような材料においてはリチウムイオンがその層間にインターカレート、デインターカレートが可能である。具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 または $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$) 等や、それらの混合物を用いることができる。

【0023】負極活物質は、炭素系材料、リチウム金属、リチウム合金、酸化物材料等から適宜選択することが好ましい。炭素系材料は、天然または人造の黒鉛、コークス類、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体等を用いることができる。より具体的には、メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCMB)、メソフェーズカーボンファイバー (MCF) を用いることができる。これらの材料を用いる場合、リチウムがドーブされやすいことから、(002)面の面間隔が3.3乃至3.8オングストロームであるものが好ましい。

【0024】また、電極に必要なに応じて添加する導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素系繊維等の炭素系材料や、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属を用いることができる。このうち特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。バインダは特に制限されないが、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等を用いることができる。

【0025】集電体は、二次電池の形状やケース内への配置方法に応じて、材質および形状を適宜選択できる。集電体の材質は特に制限はないが、正極集電体にはアルミニウム、負極集電体には銅またはニッケルを用いることができる。

【0026】集電体に塗布液を塗布した後、溶媒を蒸発させることにより、集電体と一体化した正極あるいは負極となる層状の電極が得られる。

【0027】また、負極に炭素系材料を用いたリチウム二次電池においては、負極は正極よりも広い構成とすることが好ましい。このような構成とすることで、リチウム過剰による負極側でのリチウムの析出を避けることができる。

【0028】また、各々の電極にはリードが設けられる。リードは集電体とは別に作製し集電体に接続しても良いが、集電体の一部を電極から延長してリードとしても良い。その場合は、リードの部分には電極塗布液を塗布する必要はない。

【0029】電気絶縁層を構成する材質の種類は、特に制限はなく、電気伝導性がなく、電極を構成する材料や電解質等と反応もしくは溶解しないものであれば良い。特に、形成および加工の容易さから、有機樹脂が好ましい。有機樹脂は、塗布、接着、熱融着等の手段で容易に形成でき、また柔軟性を有していることからひび割れを起こしにくく、効果的に短絡を防ぐことが出来る。さらに、形成後も容易に折り曲げや切断が出来るので、取り

扱いに優れ、加工が容易である。

【0030】有機樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、セルロース、ポリスチレン、シリコーン、エポキシ、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、スチレンブタジエンゴム、ポリイミド等を用いることができる。有機樹脂を用いる場合、これらの材料の中から電極を構成する材料や電解質等に応じて適宜選択すればよい。ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系の有機樹脂は電解質との反応性が低く、また溶解性もほとんど無いため、好適である。このため、ポリオレフィン系の有機樹脂を用いた場合、高い絶縁性を得ることができる。また、有機樹脂は、密着性をあげるために分子鎖の一部をカルボン酸等の基で変性しておいても良い。

【0031】そして、有機樹脂に限らず電気絶縁層は、必要に応じて SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等のフィラーを添加しても良い。

【0032】また、電気絶縁層の空孔率は、十分な強度を得るためには10%以下が好ましい。空孔率がこの範囲を超えると、十分な強度が得られず、局部的に短絡を生じる場合があるからである。

【0033】電気絶縁層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 乃至 $20\mu\text{m}$ が好ましい。 $20\mu\text{m}$ を越えると、積層した際、電気化学デバイスの一部のみが厚くなってしまい、体積的に問題となる。また、 $1\mu\text{m}$ 未満では欠陥を生じて短絡するおそれがある。

【0034】また、負極を正極よりも広い構成とした場合は、正極の端面の位置が負極リードよりも内側に位置するため、負極には電気絶縁層を形成しなくても良いが、この場合であっても負極のリード引き出し部の根元は必ず正極の端面と交差するため、負極に電気絶縁層を形成することで、より確実に電極間の短絡が防止される効果を得ることができる。

【0035】電気絶縁層を形成した後、電解質を挟んで対向するように、正極と負極とを交互に積層する。電解質は、セパレータとセパレータに含浸させた非水電解液を有している構成や、セパレータに電解液の含浸によりゲル化するポリマーを保持させて、電解質をゲル状ポリマー電解質とする構成、そして、ポリマー中にリチウム塩を溶解させた真性ポリマー電解質を用いることができる。

【0036】電解質に、セパレータを用いる場合、セパレータは、ポリオレフィンを含む材料やポリオレフィンを含む材料で構成される多孔膜を用いることができる。具体的にはポリエチレンやポリプロピレン、あるいはその積層や混合物の1軸あるいは2軸延伸膜である。また、過充電や、外部または内部短絡等の原因により電池温度が上昇した場合、セパレータの一部が熔融して電流が遮断されるシャットダウン機能を有している材料、構

成とすることが好ましい。また、セパレータは電解液の含浸によりゲル化するポリマー電解質を保持するものとすることもできる。ポリマーは、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレンオキシドジアクリレート、エチレンオキシドを含むアクリレートと多官能基のアクリレートとの共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等を用いることができる。

【0037】また、セパレータの空孔率は、30%以上が好ましい。空孔率が30%未満であると十分な電気伝導度を得ることができない。

【0038】電極およびセパレータを積層したのち、同極の電極に接続されたリードを集約して、かしめることにより並列接続し、電極群が得られる。

【0039】次に、電極群を外装体に装填し、電極群に非水電解液を含浸させる。なお非水電解液を含浸させる工程は電極群を外装体に装填する前に行っても良い。

【0040】外装体の材質や形状に特に制限はない。外装体は収納される電極群や電解質に特性の変化を与えることが無く、これらにより外装体が浸食されるものでなければ良い。また、外装体の形状は外気を遮断し内部の電解質を外部に漏らさない密閉性を持つものであれば良い。具体的には材質を鉄やアルミニウム等の金属やアルミラミネートフィルムとし、形状は缶状のものや円筒状あるいは角形状のものとすることができる。

【0041】非水電解液はリチウム塩を非水溶媒に溶解させたものである。リチウム塩はリチウムイオンを含む支持塩であり、具体的には LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3CFO 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 等の塩またはこれらの混合物を用いることができる。また、非水溶媒はリチウムイオンを溶解可能でイオン導電性を与える極性をもち、リチウムと化学反応をしない非プロトン性の溶媒が好ましい。具体的にはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の溶媒またはこれらの混合物を用いることができる。また、電解液に添加物を添加しても良い。例えば、保存特性やサイクル特性の改善のため、ビニレンカーボネートや硫黄を含む有機化合物を添加しても良い。

【0042】また、電解質を、セパレータに電解液を含

浸させたものではなく、真性リチウムポリマー電解質とする場合、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリスルフィド等あるいはその混合体や共重合体のポリマーにリチウム支持塩を溶解させたもの等を用いることができる。

【0043】リチウム二次電池の製造は、上述した組み立て工程を行った後、初期充電工程を行うことにより完了する。

【0044】また、リチウム二次電池と同様の工程により二重層キャパシタを製造することもできる。二重層キャパシタを製造する場合、正極と負極を同一の材質により形成すれば良い。具体的には正極、負極とも、例えば、アルミニウムを集電体とし、炭素系材料を活物質として作製すれば良い。そして、電解質も二次電池と同様に各種の構造、種類のものを用いることができる。また、二重層キャパシタの製造においては、初期充電工程をおこなわなくてもよい。

【0045】

【実施例】以下、本発明を、実施例および従来例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0046】〔実施例1および従来例1〕本発明の電気化学デバイスの一例としてリチウム二次電池を作製した。負極活物質として、人造黒鉛であるメソフェーズカーボンファイバー (MCF; ペトカ社製) を用い、導電助剤としてカーボンブラックを、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF; エルフ・アトケム社製: Ky narFlex761A) を用いて負極を作製した。重量比で人造黒鉛: カーボンブラック: PVDF = 90 : 3 : 7 となるように秤量し、さらに、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を重量比で NMP : PVDF = 93 : 7 となるように加え、これらを室温下で混合して負極用スラリー状の塗布液を調整した。負極塗布液を、厚さ 10 μm の銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥させることで集電体と一体化した負極シートを作製した。

【0047】次に、正極活物質として LiCoO_2 を、導電助剤としてカーボンブラックおよびグラファイトを、バインダとして負極に用いたものと同様のポリフッ化ビニリデンを用いて正極を作製した。重量比で LiCoO_2 : カーボンブラック : グラファイト : バインダ = 90 : 3 : 3 : 4 となるように秤量し、さらに、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を重量比で NMP : バインダ = 94 : 6 となるように加え、これらを室温下で混合して正極用スラリー状の塗布液を調整した。この正極塗布液を、厚さ 20 μm のアルミニウム箔集電体の両面に塗布後、乾燥させることで集電体と一体化した両面塗布型の正極シートを作製した。同様に、この正極塗布液を、厚さ 60 μm のアルミニウム箔集電体の片面に塗布後、乾燥させ片面塗布型の正極シートを作製した。

【0048】また、正極、負極シートは集電体の一部を

リードとして用いるため、電極塗布液が塗られていない部分を一部に残した。

【0049】電気絶縁層は、電極の端部すなわち電極塗布液の塗布部と未塗布部の境界となる部分に形成した。まず、ポリフッ化ビニリデン（PVDF；エルフ・アトケム社製：KynarFlex2801）とメチルエチルケトンと重量比で10：90となるように混合した電気絶縁層塗布液を、正、負極シートのそれぞれの電極塗布部の境界に幅3mm、厚さ5μmで塗布した。また、別途、ガラス基板上に電気絶縁層塗布液を塗布し、乾燥させた電気絶縁層をアルキメデス法により空孔率を評価した結果、電気絶縁層の空孔率は5%であった。

【0050】次に、正、負極シートをそれぞれの所定の形状に打ち抜き正、負極とした。このとき、リチウム過剰による負極側でのリチウム析出を避けることを目的として、負極は正極よりも広い構成とした。また、負極が正極よりも広い構成とした場合は、正極の端面の位置が負極リードよりも内側に位置するため、負極には電気絶縁層を形成しなくても良いが、より大きな効果を得る目的で、負極においても電気絶縁層を形成した。

【0051】多孔膜からなるセパレータを以下のように作製した。ポリマー粒子をポリフッ化ビニリデン（PVDF；エルフ・アトケム社製：KynarFlex761A）とし、バインダは、VDF、HFPを重量比でVDF：HFP＝95：5の割合で含有しているポリマー（エルフ・アトケム社製：KynarFlex2851）を用い、重量比でポリマー粒子：バインダ＝90：10となるように秤量後、混合し、セパレータ材料を得た。次に、セパレータ材料1重量部に対して溶媒【アセトン：トルエン＝8.9：1.1（重量比）】2.4重量部を加え、これらをホモジナイザーを用いて30～40℃で混合、溶解して、スラリー状のセパレータ塗布液を得た。このセパレータ塗布液中では、バインダのポリマーだけが溶解し、PVDFホモポリマーからなるポリマー粒子は溶液中に分散していた。そして、セパレータ塗布液スラリーをドクターブレード法によりポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗布し室温から120℃の範囲で溶媒を蒸発させて、乾燥厚さ30μmの多孔膜を得た。また、アルキメデス法により測定したセパレータの空孔率は40%であった。

*40 【表1】

試料	セパレータの厚さ	電気絶縁層が形成された電極		電気絶縁層材料	歩留まり	電池の平均厚さ	備考
		正極	負極				
1	30μm	あり	あり	PVDF	98.0%	3.02mm	実施例
2	30μm	あり	なし	PVDF	94.7%	3.02mm	実施例
3	30μm	あり	あり	変性PP	96.9%	3.03mm	実施例
4	30μm	なし	なし	—	81.8%	3.02mm	従来例
5	20μm	あり	あり	PVDF	96.3%	2.95mm	実施例
6	20μm	なし	なし	—	53.8%	2.95mm	従来例

【0059】実施例である電気絶縁層を設けた二次電池はいずれも90%以上の高い歩留まりを示している。ま

*【0052】これらの正極と負極とをセパレータを介して交互に積層し、電極群とした。正極は、最外層のみ片面塗布型とした。次に、同極のリードを集約し、かしめて並列接続した後、端子を接続した。そして、電極群を袋状のアルミラミネート外装体に収納した後、電解液を注入した。電解液は、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7（体積比）である混合溶媒にLiPF₆を1モルの濃度で溶解して作製した。

【0053】さらに、端子のみ外装体から外に露出した状態で、真空シーラーにより密封した。電極積層部の外形寸法は30mm×40mm×3.0mmとした。このリチウム二次電池を試料1とした。

【0054】そして、電気絶縁層を正極側のみに形成した以外は試料1と同様にリチウム二次電池を作製したものを試料2とした。さらに、電気絶縁層をPVDFではなく、幅1mmの厚さ30μmの変性PPフィルムとし、200℃の熱風を吹きかけて電極表面と融着させ、それ以外は試料1と同様にリチウム二次電池を作製したものを試料3とした。また、比較のため電気絶縁層を形成することなく試料1と同様にリチウム二次電池を作製したものを試料4とした。

【0055】さらにセパレータの厚さを20μmとした以外は試料1と同様にリチウム二次電池を作製したものを試料5とし、比較のため、セパレータの厚さを20μmするとともに、電気絶縁層を形成することなく試料1と同様にリチウム二次電池を作製したものを試料6とした。

【0056】試料1乃至6のリチウム二次電池をそれぞれ100個ずつを作製した後、4.2V－100mA（0.2C）の定電流定電圧で8時間充電し満充電にした。こののち5サイクル500mA（1.0C）で充放電した後、50%充電状態3.81Vで1週間放置し、電圧降下の有無で内部短絡の有無を判定した。一週間後の電圧が3.80V以上であれば合格として、合格数の割合を歩留まりとした。

【0057】さらに、試料1乃至6について電池の厚さをそれぞれノギスを用いて測定し、電池の平均厚さを算出した。その結果を表1に示す。

【0058】

た、電気絶縁層を正、負極とも形成した二次電池である試料1は、電気絶縁層を正極のみに形成した試料2に比

較して高い歩留まりが得られることがわかる。さらに、試料1と4、試料5と6の比較から、セパレータが20 μ mと本実施例では薄いものであっても高い歩留まりが得られる。また、セパレータを薄くしたことにより、電池の平均厚さを薄くすることができ、電池の小型化に寄与することがわかる。

【0060】〔実施例2および従来例2〕本発明の電気化学デバイスの一例として二重層キャパシタを作製した。正極、負極とも同様の材料を用いるとともに同様の方法により作製した。まず、活物質として活性炭を用い、導電助剤としてカーボンブラックを、重量比で活性炭：カーボンブラック：PVDF＝87：3：10となるように秤量し電極合剤とした。そして、溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）と、バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）をNMP：PVDF＝93：7（重量比）となるように加えた後、室温下で電極合剤と混合して電極用スラリー状塗布液とした。この電極用スラリー状塗布液を、厚さ20 μ mのアルミ箔集電体の両面に塗布した後、乾燥させ、集電体と一体化した両面塗布型電極シートを作製した。また、この電極用スラリー状塗布液を、厚さ60 μ mのアルミニウム箔集電体の片面にのみ塗布した後、乾燥させ、集電体と一体化した片面塗布型電極シートを作製した。

【0061】電気絶縁層は、実施例1と同様に調整した電気絶縁層塗布液を電極シートの電極塗布部と未塗布部の境界部に1mmの幅で塗布した後、乾燥させ形成した。電気絶縁層は乾燥後、厚さ5 μ mであった。次に、電極シートを正極、負極とも同一寸法で打ち抜き、電極*

＊とした。

【0062】セパレータは、実施例1と同様の材質を用いて、厚さを30 μ mとして同様に作製した。これらの負極、正極、セパレータを交互に積層して電極群とした。正極は最外層のみ片面塗布型とした。そして、電極群を袋状のアルミラミネート外装体に収納した後、電解液を注入した。電解液は、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7（体積比）である混合溶媒にLiPF₆を1モルの濃度で溶解した作製した。

10 【0063】さらに、リードのみ外装体から外に露出した状態で、真空シーラーにより密封した。電極積層部の外形寸法は30mm×40mm×3.0mmとした。このようにして作製した電気二重層キャパシタを試料7とした。

【0064】また、比較として電気絶縁層を設けることなく作製した電気二重層キャパシタを試料8とした。

20 【0065】試料7および8の電気二重層キャパシタをそれぞれ100個ずつを、2V-1Aの条件で100回充放電を行ない、最後に2.0Vとした。そして、24時間放置した後、電圧降下の有無で内部短絡の有無を判定した。このとき、24時間後の電圧が1.98V以上であれば合格として、合格数の割合を歩留まりとした。

【0066】さらに、試料7、8について電池の厚さをそれぞれノギスを用いて測定し、電池の平均厚さを算出した。その結果を表2に示す。

【0067】

【表2】

試料	セパレータの厚さ	電気絶縁層が形成された電極		電気絶縁層材料	歩留まり	電池の平均厚さ	備考
		正極	負極				
7	30 μ m	あり	あり	PVDF	97.4%	3.01mm	実施例
8	30 μ m	なし	なし	PVDF	77.5%	3.01mm	従来例

【0068】表2から、実施例である電気二重層キャパシタは従来例に対して歩留まりが大幅に改善されていることがわかる。

【0069】以上、本発明の好適な実施の形態と実施例について説明したが、本発明はこれらの例に限定されない。いわゆる当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範囲内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲内に属している。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、電解質を薄くした場合であっても、電気絶縁層を形成することにより、電解質に局部的な欠陥に伴う電極間の短絡を電極の表面に防止することで、歩留まりが改善された電気化学デバイスを提供することができる。また、電解質を薄層化しても高い歩留まりで製造することができ、より高容量、高密度の電気化学デバイスの提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である二次電池の部分断面図である。

【図2】本発明の一実施形態である二次電池の電極およびリード部分を示す部分断面図である。

40 【図3】本発明の一実施形態である二次電池の電極部分を示す部分断面図である。

【図4】本発明の一実施形態である二次電池の電極部分を示す部分断面図である。

【図5】従来の電気化学デバイスの部分断面図である。

【図6】従来の電気化学デバイスの電極およびリード部分を示す部分断面図である。

【符号の説明】

11, 51 リチウム二次電池

12, 52 外装体

13, 23, 33, 43, 53, 63 正極

50 131, 231, 331, 431, 531, 631 正

13

極活物質

132, 232, 332, 432, 532, 632 正

極集電体

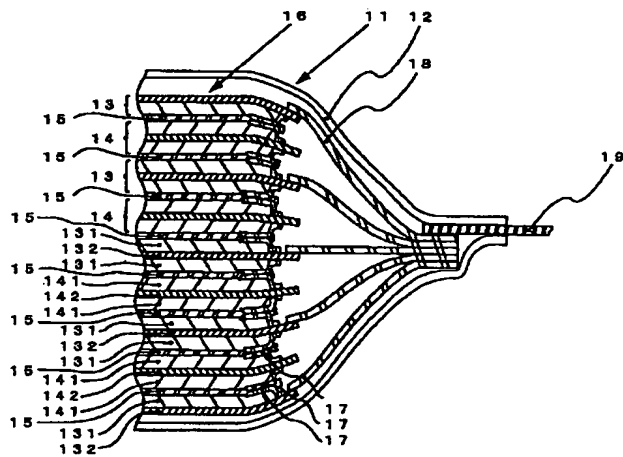
14, 24, 34, 44, 54, 64 負極

141, 241, 341, 441, 541, 641 負

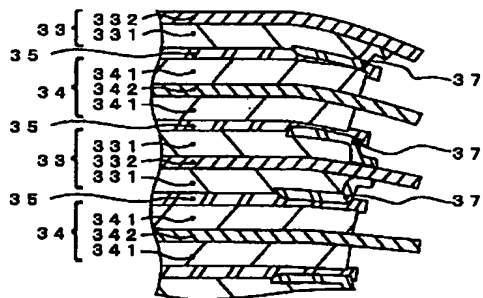
極活物質

142, 242, 342, 442, 542, 642 負*

【図1】



【図3】



* 極集電体

15, 25, 35, 45, 55, 65 電解質

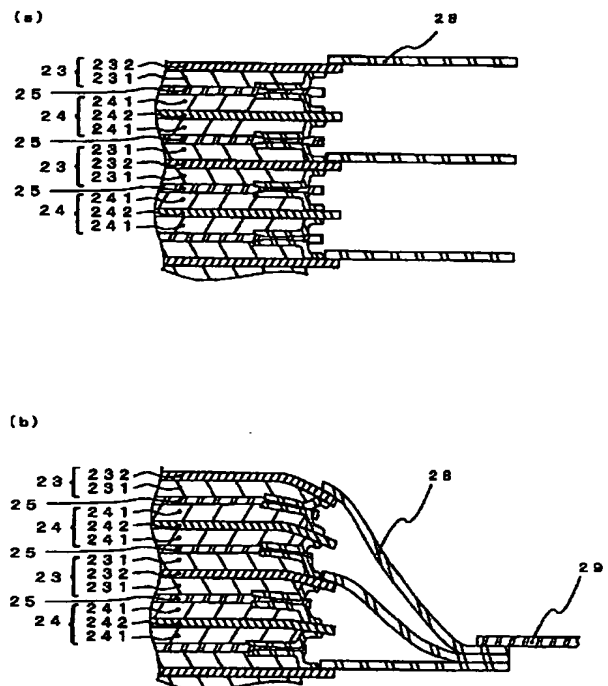
16, 56 電極群

17, 27, 37, 47 電気絶縁層

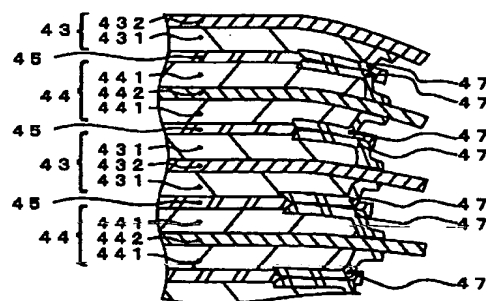
18, 28, 58, 68 リード

19, 29, 59, 69 端子

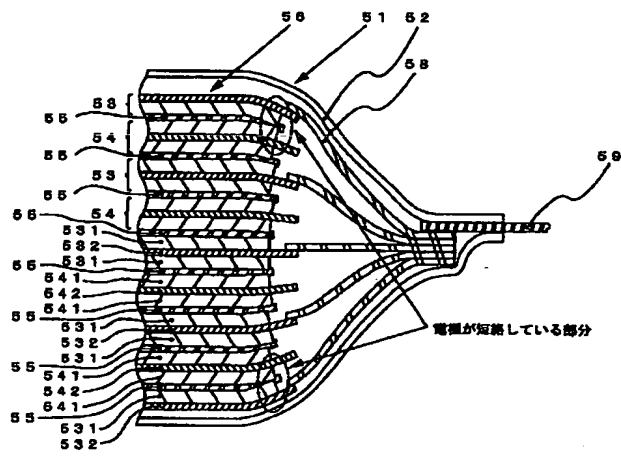
【図2】



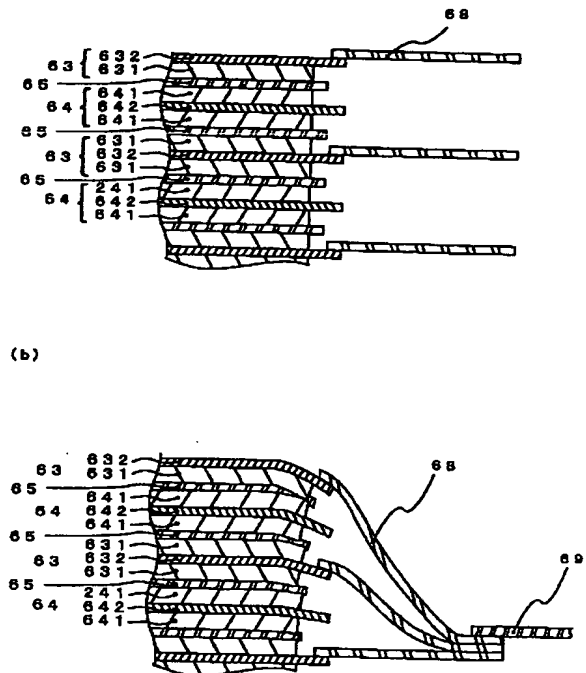
【図4】



【図5】



【図6】



(b)

